



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 50 961 A 1**

②① Aktenzeichen: 100 50 961.4  
②② Anmeldetag: 13. 10. 2000  
④③ Offenlegungstag: 25. 4. 2002

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 J 3/20**  
C 08 K 9/10  
C 08 K 3/22  
C 08 K 3/30  
C 08 J 5/18  
D 01 F 1/10  
D 01 F 6/60

**DE 100 50 961 A 1**

⑦① Anmelder:  
Sachtleben Chemie GmbH, 47198 Duisburg, DE

⑦② Erfinder:  
Meyers, Franz, Charlotte, N.C., US; Wedler,  
Michael, Dr., 47119 Duisburg, DE; Kastner, Jürgen,  
Dr., 44803 Bochum, DE; Weiser, Peter, 47179  
Duisburg, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
DE-OS 21 53 249  
WO 2 000 14 165

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Zugabe von anorganischen Additiven zu Polymerrohstoffen vor der Polymerbildung

⑤⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zur Zugabe von anorganischen Additiven zu Polymerrohstoffen vor der Polymerbildung, bei dem ein pulverförmiges Additiv, welches die anorganischen Feststoffteilchen mit einer maximalen Korngröße von 1 µm feinverteilt in einer Matrix aus einer organischen Substanz eingebettet enthält, wobei die organische Substanz besteht aus einem oder mehreren der Stoffe Polyole, Polyglycole, Polyether, Dicarbonsäuren und deren Derivate, AH-Salz, Caprolactam, Paraffine, Phosphorsäureester, Hydroxycarbonsäureester und Cellulose, zu den Rohstoffen, aus denen das Polymer hergestellt wird, zugegeben wird.

**DE 100 50 961 A 1**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Zugabe von anorganischen Additiven zu Polymerrohstoffen vor der Polymerbildung.

5 [0002] Zur Modifizierung von Polymeren, insbesondere sind hier Polyester, Polyamid 6 und Polyamid 6.6 zu nennen, werden unterschiedliche funktionelle anorganische Additive eingesetzt. Durch diese Additive können die entsprechenden Polymere in Bezug auf Verarbeitungs-, optische und anwendungstechnische Eigenschaften verändert werden. In der Synthesefaserindustrie werden z. B. Mattierungsmittel verwendet, um den vor allem für die textilen Fasern unerwünschten speckigen Glanz und die Transparenz der Polymere zu vermeiden. Eingesetzt werden hierzu Mikrokristalle aus Tiandioxid  $\text{TiO}_2$  oder Zinksulfid  $\text{ZnS}$ . Der Einsatz dieser Mikrokristalle erzeugt zudem eine Oberflächenstruktur auf den  
10 Synthesefasern, die die Verarbeitungseigenschaften bzgl. der Friktion des Fadens an Fadenführungselementen und des Fadenlaufs während der Verspinnung und Verstreckung positiv beeinflussen. Zu diesem Zweck können aber auch Mikrokristalle aus nachbehandeltem Bariumsulfat  $\text{BaSO}_4$  verwendet werden, die gegenüber  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnS}$  aber nicht zur Mattierung der Polymeren führen. Ein anderes Beispiel ist der Einsatz von Nanokristallen aus Titandioxid, um Polymere mit  
15 UV-schützenden Eigenschaften herzustellen.

[0003] Damit die mit den einzelnen Additiven erzielbaren gewünschten Effekte deutlich werden können, ist der Technologie der Zugabe der Additive zum Polymer besondere Bedeutung zuzumessen. Prinzipiell gibt es hier drei Zugabemöglichkeiten:

- 20 1. Zugabe der Additive zu den Rohstoffen für die Polymerherstellung, d. h. vor der eigentlichen Polymerbildung
2. Zugabe der Additive während des Polymerbildungsprozesses
3. Zugabe der Additive zur fertigen Polymerschmelze, d. h. nach Beendigung des Kettenwachstums

[0004] Nach dem Stand der Technik erfolgt die Zugabe der anorganischen Additive zur Modifizierung von Polymeren  
25 fast ausschließlich nach den Zugabemöglichkeiten 2 und 3 (Ausnahme: Katalysatoren für die Polymerbildung). Zum Beispiel erfolgt bei der Herstellung von Synthesefasern die Zugabe der  $\text{TiO}_2$ -Pigmente/Mikrokristalle in den Prozess in Form einer wässrigen oder organischen Suspension (Slurry) in einem frühen Stadium vor der Polymerisationsreaktion (Zugabemöglichkeit 2). Auch  $\text{BaSO}_4$ -Additive oder Nanokristalle von  $\text{TiO}_2$  werden auf diesem Wege in ein Polymer eingetragen.

30 [0005] Die Zugabemöglichkeit 2 (Zugabe einer Additiv-Suspension während des Polymerbildungsprozesses) ergab bisher in vielen Fällen die besten Polymerqualitäten in Bezug auf Weiterverarbeitbarkeit und sonstige Eigenschaften der hergestellten Polymere. Der Polymerhersteller muss aber einen erheblichen technischen und personellen Aufwand betreiben, um die Additiv-Suspensionen für den Einsatz vorzubereiten. Dazu zählen die Schritte Dispergierung der Additiv-Partikel im Suspensionsmedium, Abtrennung der Grobkornfraktionen und Vermeidung von Reflockulation in der  
35 Suspension. Zudem ist darauf zu achten, dass es bei der Zugabe der vorbereiteten Suspension in den Massestrom nicht zu Flockulationseffekten kommt, die durch Wechselwirkungen mit anderen Additiven oder durch Temperatureinflüsse (kalte Suspension  $< 50^\circ\text{C}$  wird in heißen Massestrom  $> 200^\circ\text{C}$  gegeben) auftreten können.

[0006] Die Möglichkeit 3 (Zugabe der Additive zur fertigen Polymerschmelze, auch Schmelzmodifizierungsverfahren oder Schmelzemattierungsverfahren genannt) ist z. B. in der DE 40 39 857 C2 beschrieben. Das Schmelzmodifizierungsverfahren weist jedoch folgende Nachteile auf:

40 Die Additive (anorganische Feststoffteilchen) werden als Pulver in die fertige Polymerschmelze eingearbeitet. Zur Einstellung des gewünschten Feststoffgehaltes im Polymer ist vor allem eine gleichmäßige Pulverdosisierung notwendig.

[0007] Voraussetzung dafür ist eine gute bis sehr gute Fließfähigkeit der Pulver. Die eingesetzten Pulver auf Basis von  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{ZnS}$  zeigen alle schlechte Fließfähigkeiten und können im Pulverzuführungssystem zu unerwünschter  
45 Brücken- und Schachtbildung führen. Es wurde gefunden (Messungen mit einem Ringschergerät), dass diese Pulver als sehr kohäsiv bis nicht fließend einzustufen sind. Deshalb ist bei der Dosierung dieser Pulver mit erheblichen Dosierschwankungen zu rechnen, die aufgrund der damit verbundenen Feststoffkonzentrationsabweichungen zu beträchtlichen Mengen nicht spezifikationsgerechten Produktes führen würden.

[0008] Damit die Eigenschaften der Additive im Polymer voll zur Geltung kommen können, ist eine sehr gute und  
50 gleichmäßige Verteilung der einzelnen Partikel im Polymer erforderlich. Die Dispergierung der Pulver bei den verschiedenen Schmelzmodifizierungsverfahren und bei der Herstellung von Masterbatches erfolgt in speziell ausgelegten Extrudern. Die Dispergierbarkeit der eingesetzten Pulver muss so gut sein, dass die Scherkräfte in diesen Extrudern ausreichen, um die erforderliche Partikelgrößenverteilung im Polymeren zu erzielen. Die nach dem Stand der Technik eingesetzten Pulver auf Basis von  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{ZnS}$  liegen in der Lieferform in agglomerierte Form vor, d. h. es müssen  
55 starke Scherkräfte aufgewendet werden, um diese Agglomerate zu zerschlagen und optimal zu verteilen. Gegenüber der konventionellen Additivzugabe über Additiv-Suspensionen während des Polymerbildungsprozesses (Zugabemöglichkeit 2) ergeben die beschriebenen Schmelzmodifizierungsverfahren in Bezug auf Partikelverteilung qualitativ schlechtere Polymerprodukte, weil die Scherkräfte zur Dispergierung der Additiv-Suspensionen durch geeignete Wahl der Dispergiermaschinen höher sind als in Extrudern oder Knetern.

60 [0009] Bei der Weiterverarbeitung der hergestellten Polymere spielt der Anteil an zu groben Additivpartikeln eine qualitätsrelevante Rolle. Diese Partikel führen z. B. bei der Herstellung von Synthesefasern durch Verspinnung und Verstreckung zu einer erhöhten Anzahl an unerwünschten Fadenbrüchen. Gleichzeitig wird auch die Standzeit von Polymerfiltern und Spinpack-Filtern herabgesetzt. Bei der Herstellung von Additiv-Suspensionen für die Zugabe während des Polymerbildungsprozesses (Zugabemöglichkeit 2) lassen sich diese durch Dispergierung nicht zerschlagenen Grobpartikel durch Zentrifugation, Sedimentation und/oder Filtration aus der niedrigviskosen Suspension entfernen. Nach der Dispergierung im Extruder (Zugabemöglichkeit 3) lassen sich die noch verbleibenden Grobpartikel nicht mehr abtrennen, da in diesen hochviskosen Polymerschmelzen die erforderlichen Filterfeinheiten nicht erreicht werden können. Das heißt, die nach dem Stand der Technik eingesetzten Pulver auf Basis von  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{ZnS}$  haben auch nach der Disper-

gierung im Extruder einen unerwünschten Grobanteil, der die Qualität der Polymerendprodukte negativ beeinflusst.

[0010] Aufgrund dieser Nachteile hat sich das Schmelzmodifizierungsverfahren in der Praxis bisher kaum durchsetzen können.

[0011] Die Zugabe von Additiv-Suspensionen zu den Polymerrohstoffen bzw. zu deren Zubereitungen (Zugabemöglichkeit 1) hat gegenüber der Zugabemöglichkeit 2 erhebliche Nachteile in Bezug auf Verteilungsgrad der Additive im späteren Polymer. Viele der genannten anorganischen Additive – insbesondere  $\text{TiO}_2$  – haben im sauren Bereich nur eine geringe Stabilität gegen Flockulation. Da bei der Herstellung von Polyester und Polyamid die Rohstoffe bzw. anfängliche Zwischenprodukte noch eine erhebliche Anzahl an freien Säuregruppen enthalten, kommt es bei dieser Zugabemöglichkeit zu unerwünschten Reagglomerationen. Das heißt, die gute Dispergierung der Partikel in der Suspension kann nicht ins Polymere hinein beibehalten werden. Aus diesem Grunde hat sich die Zugabe von Additiv-Suspensionen zu den Polymerrohstoffen bzw. zu deren Zubereitungen in der Praxis nicht durchgesetzt.

[0012] Die Zugabe von Pulvern auf Basis von  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{BaSO}_4$  zu den Rohstoffen bzw. deren Zubereitungen (ebenfalls Zugabemöglichkeit 1) führt nicht zu den gewünschten Polymerqualitäten und -eigenschaften, da die Scherkräfte, die während des anschließenden Polymerherstellprozesses wirken, nicht ausreichen, um die Agglomerate und Flockulate, die zwangsläufig in den zugesetzten Pulvern vorkommen, im Massestrom zu dispergieren und homogen im Polymer zu verteilen. Diese Verfahrensvariante ist deshalb ebenfalls nicht praktikabel.

[0013] Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen und insbesondere ein Verfahren zur Modifizierung von Polymeren durch feinteilige anorganische Feststoffteilchen zu schaffen, das eine ausreichend genaue Dosierung der zuzugebenden Additive erlaubt und das eine homogene Verteilung der Additive ohne unerwünschten Grobanteil im erhaltenen Polymer gewährleistet, ohne dass die Additive vom Polymerhersteller in besonderer Weise vorbereitet werden müssen.

[0014] Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Zugabe von anorganischen Additiven zu Polymerrohstoffen vor der Polymerbildung

bei dem ein pulverförmiges Additiv,

welches die anorganischen Feststoffteilchen mit einer maximalen Korngröße von  $1\ \mu\text{m}$  feinverteilt in einer Matrix aus einer organischen Substanz eingebettet enthält, wobei die organische Substanz einen oder mehrere der Stoffe Polyole, Polyglycole, Polyether, Dicarbonsäuren und deren Derivate, AH-Salz (Nylonsalz, aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin), Caprolactam, Paraffine, Phosphorsäureester, Hydroxycarbonsäureester und Cellulose enthält, zu den Rohstoffen, aus denen das Polymer hergestellt wird, zugegeben wird (Zugabemöglichkeit 1).

[0015] Die Herstellung der pulverförmigen Additive (Präparationsmittel, Mattierungsadditive) ist in der WO 00/14165 oder auch in der WO 00/14153 beschrieben. Die Präparationsmittel (Mattierungsadditive, pulverförmige Additive) für die Weiterverarbeitung in synthetischen Polymeren, bestehend aus feinteiligen anorganischen Festkörpern, ausgewählt aus Pigmenten und/oder Füllstoffen, sind in einem Trägermaterial, ausgewählt aus wenigstens einer der organischen Substanzen Polyole, Polyglycole, Polyether, Dicarbonsäuren und deren Derivate, AH-Salz, Caprolactam, Paraffine, Phosphorsäureester, Hydroxycarbonsäureester und Cellulose feinverteilt eingebettet. Feinverteilt heißt, dass die Feststoffteilchen in nicht agglomerierter Form in einer organischen Matrix vorliegen. Zur Herstellung dieser pulverförmigen Additive werden in einer wässrigen Vormischung, welche die organische Substanz in einer solchen Menge enthält, dass der Anteil der organischen Substanz 0,2 bis 50 Gew.-% (bezogen auf den anorganischen Festkörper-Gehalt des fertigen pulverförmigen Additivs) beträgt, 20 bis 60 Gew.-% (bezogen auf den Gesamtansatz der wässrigen Vormischung) der anorganischen Festkörper dispergiert, dann wird die Dispersion auf eine mittlere Korngröße  $d_{50}$  von 0,2 bis  $0,5\ \mu\text{m}$  nassgemahlen, der Überkornanteil von  $> 1\ \mu\text{m}$  aus der Suspension entfernt und die Suspension getrocknet. Die erhaltenen pulverförmigen Additive haben eine mittlere Partikelgröße von bis zu  $100\ \mu\text{m}$ .

[0016] Es wurde gefunden, dass sich diese pulverförmigen Additive aufgrund ihrer sehr guten Fließfähigkeit (im Gegensatz zu bisher zur Verfügung stehenden feingemahlenen Pulvern) entsprechend gut dosieren lassen.

[0017] Da die anorganischen Feststoffteilchen in der für die späteren Anwendung geeigneten Partikelgröße (z. B.  $0,3\ \mu\text{m}$   $\text{TiO}_2$  Mikrokristalle für die Mattierung von Synthefasern) in den pulverförmigen Additiven in der organische Matrix feinverteilt und in nichtagglomerierter Form eingebettet sind, müssen sie nur noch durch Schmelzen/Auflösen der organischen Matrix unter Einsatz von schwachen Scherkräften im Massestrom freigesetzt und homogen verteilt werden. Die entsprechenden Pulver können vom Polymerhersteller ohne spezielle Vorbereitung in der Polymerherstellung verwendet werden, ohne dass es zu Qualitätseinbußen gegenüber einem Verfahren nach dem Stand der Technik (Zugabemöglichkeit 2) kommt. Praktisch bedeutet dies, dass durch die feinere Verteilung der Additive deren Leistungsoptimum (Mattierungsgrad, UV-Schutz usw.) schon bei einer im Vergleich zum Stand der Technik niedrigeren Einsatzmenge erreicht wird.

[0018] Konkret kann die Zugabe der pulverförmigen Additive wie folgt vorgenommen werden:

Für Polyester (Polyethylterephthalat (PET), Polybutylterephthalat (PBT), Polytrimethylterephthalat (PTT)):

- Zugabe als Pulver zur Paste, bestehend aus Terephthalsäure (PTA), Diolkomponente (Ethylenglykol, 1,4-Butandiol oder 1,3-Propandiol) und schon veresterten Zwischenprodukten (PTA-Verfahren).
- Zugabe als Pulver in den Aufschmelzbehälter, in dem Dimethylterephthalat (DMT) für des DMT-Verfahren aufgeschmolzen wird.

[0019] Für Polyamid (PA):

- Zugabe als Pulver zur AH-Salz-Lösung (adipinsaures Hexamethyldiamin oder Hexamethylenammoniumadipat) zur Herstellung von PA 6.6.
- Zugabe als Pulver in den Aufschmelzbehälter, in dem Caprolactam für die Herstellung von PA 6, aufgeschmolzen wird.

[0020] Durch die spezielle Ausgestaltung der erfindungsgemäß verwendeten Additive (Einbettung in eine polymerverträgliche organische Matrix) werden die für die angestrebten Polymereigenschaften wichtigen Feststoffteilchen nach und nach freigesetzt, so dass die Flockulationsneigung im System minimiert werden kann. Da die Zugabe der Pulver ohne Temperaturdifferenz zum Rohstoffsystem erfolgen kann, wird die Flockulationsneigung zusätzlich unterdrückt.

5 [0021] Bevorzugt enthalten die anorganischen Feststoffteilchen  $\text{TiO}_2$ , und/oder  $\text{BaSO}_4$ , wobei die Feststoffteilchen auch nachbehandelt sein können.

[0022] Bevorzugt enthält die organische Substanz Antioxidantien (z. B. Butylhydroxyanisol oder Hydroxyanisol) in einer Menge von bis zu 0,5 Gew.-% (bezogen auf die Menge organische Substanz). Die organische Substanz kann weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Bevorzugt enthält die organische Substanz mindestens 98 Gew.-% Polyethylenglycol oder AH-Salz oder Caprolactam, besonders bevorzugt besteht die organische Substanz aus Polyethylenglycol oder AH-Salz oder Caprolactam und bis zu 0,5 Gew.-% eines Antioxidans.

[0023] Als Polymer wird bevorzugt Polyester oder Polyamid 6 oder Polyamid 6.6 verwendet.

[0024] Folgende pulverförmigen Additivzusammensetzungen werden für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt verwendet:

Feststoff	Gew.-%	Organische Substanz	Gew.-%	Einsatz für Herstellung von
$\text{TiO}_2$	50 – 99,8	Polyethylenglykol	0,2 – 50	Polyester
$\text{TiO}_2$	50 – 99,8	Caprolactam	0,2 – 50	Polyamid
$\text{BaSO}_4$	50 – 99,8	Polyethylenglykol	0,2 – 50	Polyester
$\text{BaSO}_4$	50 – 99,8	Caprolactam	0,2 – 50	Polyamid

[0025] Besonders bevorzugt sind pulverförmige Additive mit 75 bis 85 Gew.-% anorganischem Feststoff und 15 bis 25 Gew.-% organischer Substanz. Eine bevorzugte mittlere Korngröße  $d_{50}$  des anorganischen Feststoffes, der in die organische Substanz eingebettet ist, beträgt 0,25 bis 0,45  $\mu\text{m}$ .

40 [0026] Aus einem anorganischen Feststoffteilchen enthaltenden Polyester, bzw. Polyamid, welcher, bzw. welches unter erfindungsgemäßer Verwendung der pulverförmigen Additive hergestellt wurde, lassen sich Polyesterfasern und Polyesterfilme, bzw. Polyamidfasern und Polyamidfilme herstellen, die ebenfalls die anorganischen Feststoffteilchen enthalten.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Zugabe von anorganischen Additiven zu Polymerrohstoffen vor der Polymerbildung, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein pulverförmiges Additiv, welches die anorganischen Feststoffteilchen mit einer maximalen Korngröße von 1  $\mu\text{m}$  feinverteilt in einer Matrix aus einer organischen Substanz eingebettet enthält, wobei die organische Substanz besteht aus einem oder mehreren der Stoffe Polyole, Polyglycole, Polyether, Dicarbonsäuren und deren Derivate, AH-Salz, Caprolactam, Paraffine, Phosphorsäureester, Hydroxycarbonsäureester und Cellulose, zu den Rohstoffen, aus denen das Polymer hergestellt wird, zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Feststoffteilchen enthalten  $\text{TiO}_2$ , und/oder  $\text{BaSO}_4$ , wobei die Feststoffteilchen auch nachbehandelt sein können.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Substanz aus Polyethylenglycol oder AH-Salz oder Caprolactam und bis zu 0,5 Gew.-% eines Antioxidans besteht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymer Polyester oder Polyamid 6 oder Polyamid 6.6 hergestellt wird.
5. Polymer, enthaltend anorganische Feststoffteilchen, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer hergestellt wird nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4.
6. Polyester, enthaltend anorganische Feststoffteilchen, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester hergestellt wird nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4.
7. Polyesterfaser oder Polyesterfilm, enthaltend anorganische Feststoffteilchen, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyesterfaser oder der Polyesterfilm hergestellt wird aus einem Polyester gemäß Anspruch 6.
8. Polyamid, enthaltend anorganische Feststoffteilchen, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid hergestellt

# DE 100 50 961 A 1

wird nach einem Verfahren gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 4.

9. Polyamidfaser oder Polyesterfilm, enthaltend anorganische Feststoffteilchen, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamidfaser oder der Polyesterfilm hergestellt wird aus einem Polyamid gemäß Anspruch 8.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65